

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92751

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	P I
C 0 9 K 3/16	1 0 4	C 0 9 K 3/16 1 0 4 E
	1 0 7	1 0 7 D
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42
5/56		5/56
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 4 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-206790	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成10年(1998) 7月22日	(72) 発明者	向井 孝夫 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-215530	(72) 発明者	佐竹 宗一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 7月25日	(72) 発明者	市原 栄次 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 耐熱性に優れる樹脂用帯電防止剤および帯電防止性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 カチオン型帯電防止剤の耐熱性を向上させることにより、熱成形時や加熱混練時に熱分解を起こさない樹脂用帯電防止剤を提供する。

【解決手段】 対アニオン (a) および分子内に1個のカチオン性基 (b) を有する化合物 (A) からなり、該対アニオン (a) が超強酸であり、かつ該カチオン性基 (b) が非イオン性分子鎖 (c) と結合していることを特徴とする樹脂用帯電防止剤。

(2)

特開平11-92751

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対アニオン（a）および分子内に1個のカチオン性基（b）を有する化合物（A）からなり、該対アニオン（a）が超強酸であり、かつ該カチオン性基（b）が非イオン性分子鎖（c）と結合していることを特徴とする樹脂用帯電防止剤。

【請求項2】 該カチオン性基（b）が、4級アンモニウム塩基またはホスホニウム塩基である請求項1記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項3】 該対アニオン（a）が、そのHammettの酸度関数（ $-H_a$ ）が12以上の超強酸である請求項1または2記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項4】 該対アニオン（a）がプロトン酸（d）とルイス酸（e）との組み合わせの超強酸である請求項1～3のいずれか記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項5】 該プロトン酸（d）がフッ化水素、塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素であり、該ルイス酸（e）が三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモンまたは五フッ化ヒ素である請求項4記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項6】 該非イオン性分子鎖（c）が2個の炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基および窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造からなる群から選ばれた1個以上の基を含有する2個の有機基である請求項1～5のいずれか記載の樹脂用帯電防止剤。

【請求項7】 請求項1～6いずれか記載の樹脂用帯電防止剤（I）を熱可塑性樹脂（II）に含有させてなることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【請求項8】 該樹脂用帯電防止剤（I）／熱可塑性樹脂（II）が重量比で0.1／99.9～10／90である請求項7記載の帯電防止性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性に優れた樹脂用帯電防止剤に関する。さらに詳しくは、樹脂成形時や加熱乾燥時の熱履歴によっても帯電防止効果が低下しない耐熱性に優れた樹脂用帯電防止剤；およびこれを含む耐熱性に優れた帯電防止性樹脂組成物に関するものであり、電気器具の計器カバー、ハウジング等の広範囲にわたって利用することができる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のカチオン型樹脂用帯電防止剤は耐熱性が不足しているため、樹脂成形時や他の添加剤との加熱乾燥時に帯電防止剤が熱分解を起こし、帯電防止効果の低下や着色や不透明化などの外観不良の原因となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、カチオン型帯電防止剤の耐熱性を向上させることにより、熱成形時や加熱乾燥時に熱分解を起こさない樹脂用帯電防止剤を提供することにある。

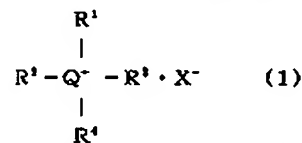
【0004】

【課題を解決しようとする手段】本発明者らは高温条件下でも熱分解を起こさないカチオン性化合物について鋭意検討した結果、耐熱性に優れたカチオン型樹脂用帯電防止剤を見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、対アニオン（a）および分子内に1個のカチオン性基（b）を有する化合物（A）からなり、該対アニオン（a）が超強酸であり、かつ該カチオン性基（b）が非イオン性分子鎖（c）と結合していることを特徴とする樹脂用帯電防止剤である。

【0006】

【発明実施の形態】本発明の樹脂用帯電防止剤は、対アニオン（a）および分子内に1個のカチオン性基（b）を有する下記一般式で示される化合物（A）からなる。式中、Qは窒素原子またはリン原子であり、置換基 $R^1 \sim R^4$ はその基中に非イオン性分子鎖（c）を含有している。置換基 $R^1 \sim R^4$ のうちの2個が互いに結合して環を形成していてもよい。また、 X^- は超強酸のアニオンである。



【0007】本発明における対アニオン（a）は、超強酸であり、好ましくはHammettの酸度関数（ $-H_a$ ）が12以上の超強酸である。Hammettの酸度関数（ $-H_a$ ）が12未満の場合、耐熱性が不十分となる。具体的な例として、①プロトン酸（d）とルイス酸（e）との組み合わせから誘導される超強酸（四フッ化碲素酸、六フッ化リン酸など）、②トリフロロメタンスルホン酸などの超強酸が挙げられる。

【0008】本発明におけるプロトン酸（d）の具体的な例としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などが挙げられる。また、本発明におけるルイス酸（e）の具体的な例としては、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素などが挙げられる。

【0009】プロトン酸類（d）とルイス酸類（e）の組み合わせは任意であるが、例えば四フッ化碲素酸、六フッ化リン酸、塩化三フッ化碲素酸などが挙げられる。さらにこれらの組み合わせ同士の混合物でもよい。

【0010】本発明のカチオン性基（b）は、窒素原子またはリン原子が、炭化水素基、または非イオン性分子鎖（c）で分断された炭化水素基と結合したものである。カチオン性基（b）が含有する非イオン性分子鎖

(3)

特開平11-92751

3

(c)の具体的な構造としては、炭化水素基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、カーボネート基、シロキシ基、窒素原子もしくは酸素原子を含む複素環構造の基などの2価の有機基である。これらの1種だけ含有してもよいし2種以上含有してもよい。

【0011】本発明のカチオン型樹脂用帯電防止剤の製造方法を以下に示す。

【0012】本発明のカチオン型樹脂用帯電防止剤は、通常、例えば第3級アミンを塩化メチルなどのアルキル化剤との反応により塩化4級アンモニウム塩とし、次に本発明の対アニオン(a)のナトリウム塩(例えば四フッ化硼酸ナトリウムなど)により塩交換反応を行うことにより得られる。この塩交換反応は室温で起こり、また必要により生成した塩化ナトリウムなどの塩は除去する。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール等の有機溶剤や水などの溶剤中で行うことが望ましい。さらに第3級アミンとジメチル炭酸により得られる4級アンモニウム塩に四フッ化硼酸水溶液を加えて塩交換反応を行う方法がある。

【0013】また、本発明のカチオン性基(b)の分子量は特に低分子量のものには限定されず、出発物質として1個のアミノ基を末端または分子鎖中に有するオリゴマー(例えば、分子量1000の末端アミノ基含有ポリプロピレングリコール変性物など)を同様にアルキル化剤で4級化塩とし、次に目的の対アニオンのナトリウム塩(例えば四フッ化硼酸ナトリウムなど)により塩交換反応を行うことによっても得られる。このようにして得られた本発明の帯電防止剤は通常固状のものである。水または温湯には不溶ないし難溶のものがほとんどである。

【0014】本発明の使用対象の熱可塑性樹脂(II)としては、アクリル系樹脂(ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸など)、ポリオレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ABS系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの樹脂が挙げられる。

【0015】本発明の樹脂用帯電防止剤(I)の添加量は、樹脂用帯電防止剤(I)/熱可塑性樹脂(II)が重量比で、通常0.1/99.9~10/90、好ましくは0.1/99.9~5/95である。

【0016】本発明の帯電防止剤の添加方法は、①帯電防止剤とペレットまたは粉末状の樹脂とを混合機で所定濃度になるように配合し均一に混合後、押し出し機で加熱溶融混練して樹脂組成物を得、次に加熱成形機または射出成形機等を用いて従法に従って成形加工する方法

や、②あらかじめ高濃度の帯電防止剤を配合したいわけのマスターバッチを作成しておき、次いで帯電防止剤を含まない樹脂でこれを所定の濃度まで希釈してから成形

4

加工する方法等が挙げられ、好ましくは後者のマスターバッチ法である。また、本発明の帯電防止剤は必要により、他の添加剤、例えば安定剤(例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤)、滑剤(例えばシリカ、ワックス、脂肪酸エステル)、無機充填剤(例えば酸化チタン、炭化カルシウム)、難燃剤(例えばヘキサブロモベンゼン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム)、顔料などを一緒に添加してもよい。本発明の帯電防止剤を添加した樹脂の形態としては、注型物、射出物、シート状やフィルムなどの成型品があげられる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【0018】製造例1

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブにジラウリルメチルアミン367gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熱成した。イソプロパノールを溜去後、水300gと四フッ化硼酸ナトリウム110gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-1)を得た。このものは室温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0019】製造例2

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブにステアリルジメチルアミン297gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熱成した。イソプロパノールを溜去後、水300gとトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム150gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-2)を得た。このものは室温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0020】製造例3

攪拌機及び温度計を取り付けた1Lのオートクレーブにステアラミドエチルジエチルアミン372gとイソプロパノール300gを加えて攪拌しながら反応容器中の温度を80℃に保ち、メチルクロライド60gを1時間かけて徐々に滴下後、同温度で4時間熱成した。イソプロパノールを溜去後、水300gと四フッ化硼酸ナトリウム110gを加え、室温で1時間攪拌した。析出した塩を濾過した後、水洗を行い、減圧乾燥後、本発明の帯電防止剤(A-3)を得た。このものは室温で白色、軟固体、水難溶性であった。

【0021】実施例1

ポリカーボネート樹脂100部に製造例1で得られた樹脂用帯電防止剤(A-1)4部を添加し、ヘンツェルミ

(4)

特開平11-92751

5

5

キサーをもちいて均一に混合、ついで270～280℃に設定した二軸押出機で溶融混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を230℃、10分間加圧成形機にかけて成形して、10cm×10cmで厚さ1mmのプレート状の試料を得た。

実施例2、3

製造例2および3で得られた樹脂用帯電防止剤(A-2)、(A-3)を用いる以外は実施例1と同様にして試料を作成した。

比較例1、2

比較の帯電防止剤として、塩化ジラウリルメチルアンモニウムおよび塩化ステアリルジメチルアンモニウムを用いる以外は実施例1と同様にして比較のための試料を作*

*成した。

【0022】＜試料の評価＞

(1) 帯電防止性

試料を20℃、65%R. H. の温調室に48時間放置後、同雰囲気下でアドバンテスト社製の超絶縁計を用いて表面固有抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

(2) 耐熱性

①成形直後と②さらに160℃、80%R. H. で24時間加熱した後のプレートの外観変化を観察した結果を表1に示す。なお、ブランクとして、帯電防止剤を添加しないポリカーボネート樹脂で評価した。

【0023】

【表1】

	表面固有抵抗		プレートの外観変化	
	Ω			
	成形直後	加熱後	成形直後	加熱後
実施例1	5×10^{12}	9×10^{12}	無色透明	無色透明
実施例2	3×10^{12}	8×10^{12}	無色透明	無色透明
実施例3	4×10^{12}	8×10^{12}	無色透明	無色透明
比較例1	7×10^{12}	2×10^{13}	淡黄色透明	黄褐色不透明
比較例2	2×10^{12}	2×10^{16}	黄褐色透明	黄褐色不透明
ブランク	1×10^{16}	1×10^{16}	無色透明	無色透明

【0024】特定の対アニオン性基を導入した本発明のカチオン型帯電防止剤は耐熱性に優れ、過激な加熱条件下で放置しても帯電防止性を保持しながら樹脂の変色を起こさないことが認められる。

【0025】

【発明の効果】本発明の帯電防止剤及び樹脂組成物は従来のものより熱安定性に優れ、成形温度の高い樹脂に添

加しても帯電防止性の低下や外観変色を起こさない。従って、ポリカーボネート、ポリエステル等を使用すれば、その樹脂が持っている透明性を阻害せず、従来品のように用途の制限を受けることなく、種々の用途(例えば電気器具の計器カバー、ハウジング、フィルム等)に適用しても良好な結果をもたらす。